第8卷第1期　　复合材料学报　　Vol.8 No.1
1991年 1月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　January 1991

HDPE导电复合材料的交流开关效应研究

章明秋　曾汉民

(中山大学　材料科学研究所，广州510275)

摘要：本文研究了炭黑和石墨填充高密度聚乙烯导电复合材料的交流开关效应，对材料的非线性伏安特性进行了表征，提出了低导电填料含量复合材料出现开关效应的机理。

关键词：导电性高分子复合材料，隧道效应，开关效应

引　言

材料的开关效应（Switching Effect）是指材料的导电性能随外电场的改变而发生大幅度变化的现象。由具有这种特性的材料制成的器件在雷管点火电路、自动控制电路、脉冲发生电路、雷击保护装置等多个方面存在着广阔的应用前景。开关效应最早是在无机半导体材料中发现的，随着复合材料研究和应用的不断深入，人们观察到导电性高分子复合材料也有类似的行为，不少科学家对此表现出很大的兴趣，在理论和工艺上进行了探讨[1-7]。如Araujo和Rosenberg研究了铜、铝、金、锡、铅、青铜、不锈钢等金属粒子填充环氧树脂复合体系的开关效应，并从渗滤理论的角度进行解释[8]；而Littlewood和Briggs则根据组分间热膨胀系数的差异提出有关机理[9]。本工作以炭黑（CB）和石墨（GR）填充高密度聚乙烯（HDPE）为对象，研究这种导电复合材料的交流开关效应，并辅以热分析和扫描电子显微镜技术，力图为开发应用导电复合材料这一功能提供理论依据。

实验部分

一、原料：HDPE是大庆石油化工总厂生产的粒料，熔融指数0.9；CB是广西容县水泥电石厂生产的飞燕牌乙炔炭黑，比电阻291.5Ωcm，视比重0.0239/cm³；GR是山东南墅石墨矿生产的工矿牌磷状石墨G120-87。

本文1989年1月17日收到

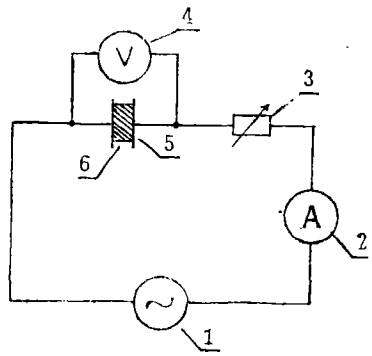
二、复合材料的制备：将HDPE溶于115℃的二甲苯中，然后加入导电填料（即CB或GR）充分混合，冷至室温抽滤后用丙酮萃取残留的二甲苯，烘干，在160℃下模压成型，压力为740～880kg/cm²。

三、电阻的测试：试样尺寸为60×15×3 mm³，电极在模压前预埋在试样中一起成型，采用四点法测试电阻。

四、伏安特性的测试：试样尺寸为15×15×2 mm³，测量装置如图1所示，试样放入极板后压紧，以5V/min的速度增加电压，并用SR-8型双踪示波器监测流过试样电流与电压的相位关系。

五、热分析：使用PERKIN-ELMER SYSTEM 7/4 TGS-2型热分析仪分别对试样作热重分析和差示扫描量热法分析，氮气气氛，升温速率为10℃/min。

六、扫描电子显微镜：使用HITACHI S-520型扫描电子显微镜观察试样断面结构形态。

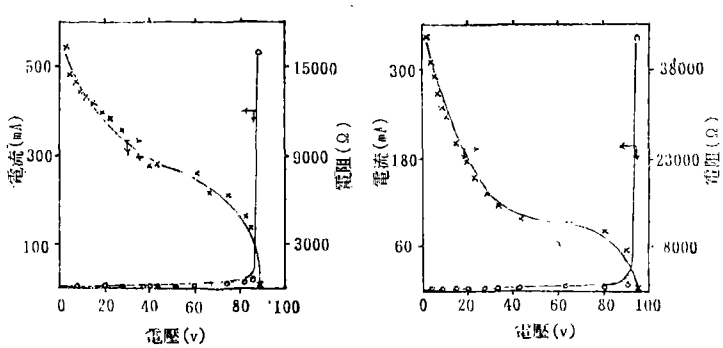


1.交流电源；2.交流电流表；3.限流保护电阻；4.交流电压表；5.电极板；6.试样

图1 伏安特性测试装置

结果与讨论

众所周知，复合材料的电阻率会随导电填料的含量增加到某一临界值而急剧下降几个数量级变为导通，这时的导电填料在树脂基体中形成了链状连续回路[10]。我们曾系统研究了导电填料含量较高的HDPE导电复合材料的电压—电流特性[11]。由于这些材料本身的电阻率已经较低（10^{-1}～$10^{2}\Omega$cm），接近开通（Switch On）状态，对研究开关效应意义不大，因此本工作着重对导电填料含量较低（亦即电阻率较高，10^{3}～$10^{6}\Omega$cm）的复合材料进行讨论。

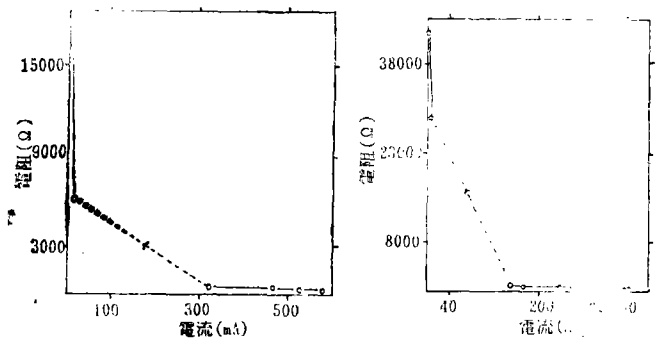


(a) CB/HDPE（重量百分比含量ω=10%） (b) GR/HDPE（ω=30%）

图2 复合材料的伏安特性

图2显示，当电压较低时，通过试样的电流很小，电压逐渐增加，电流虽有增加，但增幅很小并且具有非线性特点，而当电压超过一定阈值时，电流突然变大，增加近1～2个数量级。为了考察材料的阻抗特性，我们利用示波器在整个过程中监测试样上电压与电流的相

位关系，发现两者相位差始终保持为零，表明材料的阻抗可用电阻来表示，图 2 也画出了试样电阻随电压变化的曲线，从中可以更清楚地观察电流对电压的变化情况，同样可见试样由电压达到阀值前的高阻状态转为达到阀值后的低阻状态，这时材料处于开通状态。随后逐步



(a) CB/HDPE (ω=10%)　　(b) GR/HDPE (ω=30%)

图 3　复合材料的电阻-电流特性

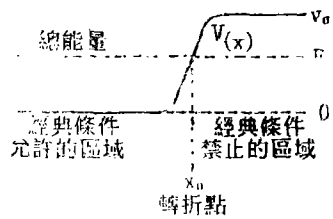
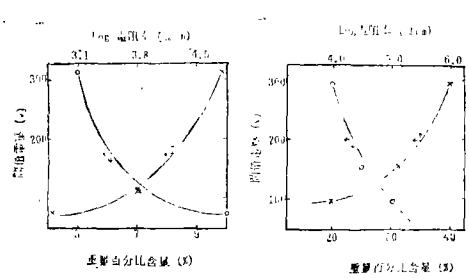


图 4　一维位垒模型[12]

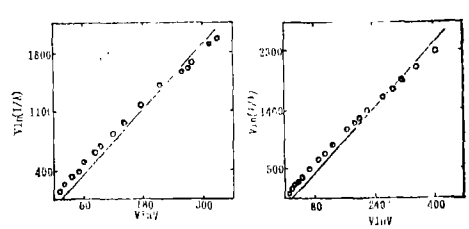
减小通过试样的电流，在一定的电流范围内试样阻值变化甚微（图 3），但电流进一步减小至一定的维持电流时，试样的阻值又自动回复到原先的高阻态，这时材料处于关闭（Switch Off）状态，这就是一个完整的开关过程。只要再次增加电压，上述现象又重新出现，并且循环往复（每次的阀值电压与维持电流数值不太相同，在一定幅度范围内波动）。

如前所述，本工作所使用的试样中导电填料含量较低，CB或GR颗粒在基体中相互接触形成若干贯穿试样的链状导电回路的几率不大，从而表现出很高的电阻率，因此在这种情况下出现通过试样的电流随电压增加而呈非线性增加的现象，主要应是由于隧道效应的作用。在复合材料中两个相距很近而又为树脂或空气层所隔开的导电颗粒，其中间的间隙可被看成是一个位垒，按照经典力学的观点（图 4），电子的能量E只有高于位垒高度V_0才有可能越过位垒形成电流，而根据量子力学理论，即使电子的能量低于位垒的高度，仍有一定几率穿过位垒，如同打通一条隧道一样，电子可以通过隧道穿越位垒而形成电流。有关计算表明，



(a) CB/HDPE　(b) GR/HDPE

图 5　复合材料阀值电压与导电填料含量及材料电阻率的关系曲线



(a) CB/HDPE (ω=10%)　(b) GR/HDPE (ω=30%)

图 6　Vln (I/A) 与VlnV关系曲线

这种情形下材料的电导率正比于隧道效应透射系数，而后者随外电场强度的增加而作指数增长，并且也随位垒宽度的减小而增加[12, 13]，因此对于不同导电填料含量的复合材料，达到开通状态所需的阀值电压随其含量的增加而减小（图 5），并且在相同重量含量的情况下，GR/HDPE的阀值电压高于CB/HDPE的阀值电压，这是由于CB的视在密度和颗粒尺寸远比GR的要小，使得复合体系中CB颗粒的间隙宽度小于GR颗粒的间隙宽度造成的。

Chynoweth导出了穿隧电流I与外加电压V的关系为[14]：

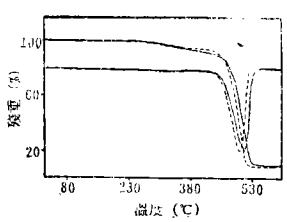
$$I=AV^{n}\exp(-B/V) \qquad (1)$$

其中A、B、n均为常数。A是穿隧频率因子，$\exp(-B/V)$ 则表征了透射几率，很明显，外加电压的增加将导致透射几率的增加。将有关实验数据代入上式，利用计算机选取适当的 A 值进行曲线拟合，拟合效果用 $V\ln(I/A)$ 对 $V\ln V$ 作图检验，图 6 表明线性很好（相关系数均为0.99），即实验结果符合这一理论，表 1 列出了拟合后有关参数的数据。

表1 表征隧道效应的几个常数计算值

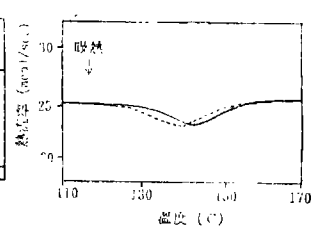
试 样	A (mA/v^n)	B (v)	n
CB/HDPE ($\omega=10\%$)	5.65×10^{-10}	66.2	6.58
GR/HDPE ($\omega=30\%$)	9.96×10^{-11}	68.6	6.21

我们对经过多次“开关”循环试验的试样与原始试样进行热分析（图 7，8），结果表明两者的热失重（TG）曲线具有相同的形状，但前者的微商热失重（DTG）曲线中最大失重速率温度比后者的要高 7～10℃，并且差示扫描量热（DSC）曲线上所反映的HDPE基体树脂熔点，前者也比后者高 3～4 ℃，说明材料在试验过程中其基体树脂有可能由于导电颗粒间存在的较高电场和因此而引起的局部过热发生了部分的交联反应。图 9 是试样截面的扫描电镜（SEM）照片，从照片可以看到经过多次“开关”试验后，导电颗粒周围的基体树脂呈现球状体，与未经电场作用时较平滑的形貌不一样。



试样为CB/HDPE（ω=10%），虚线为原始试样

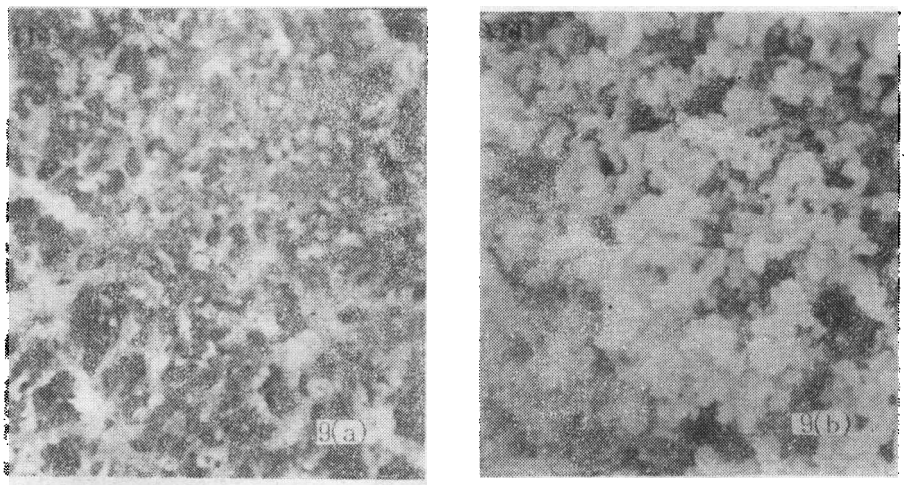
图 7 复合材料的TG和DTG曲线



试样为CB/HDPE（ω=10%）虚样为原始试样

图 8 复合材料的DSC曲线

综合上面的讨论，我们认为HDPE导电复合材料交流开关效应的机理主要是由于在外加交变电场的作用下，分散在树脂基体中的CB或GR颗粒间形成了很高的局部电场集中，致使电子可以在导电填料颗粒间转移，材料从宏观上来看起码产生了一条或一条以上的导电通道；随着外加电压的增加，电子开始能在一些间隙较宽的导电颗粒间以一定几率穿流，一些分隔导电颗粒的空气隙中的空气也会电离而导电，这样通过试样的电流增大，局部温度很高，使附近的树脂在电和热的作用下发生部分交联反应，从而复合材料的多相结构也相应得以稳定；最后当电压增至一定阀值后，材料因出现了相当于并联的多条导电通道而转入低阻



(a) 未经外电场作用　　(b) 多次"开关"试验后

图 9　复合材料截面的SEM照片 (x15,000)

图中：试样为CB/HDPE (ω=10%)

状态；而当减小流过材料的电流在一定限度以下时，由于不能在导电颗粒间维持较高的内电场集中而使电子难以在分隔开的导电颗粒间转移，材料回复到高阻状态，实现了"开关"效应。

参 考 文 献

[1] G.Piatti, Advances in Composite Materials, Applied Science Publishers, London (1978)

[2] 温树林，《现代功能材料导论》，科学出版社 (1933)

[3] M.J.Zarabi, M.Satym, J.Appl.Phys., 45, 775 (1974)

[4] J.C.Bruyers, B.K.Chakraverty, Appl.Phys.Lett., 16, 40 (1970)

[5] R.H.Walden, IEEE Trans.Electron Devices, 17, 603 (1970)

[6] H.Sodolski, R.Zielinski, T. Slupkowski, B. Jachym, Phys. Stat. Sol., (a) 32, 603 (1975)

[7] 宫坂启象，日本橡胶协会志，58, 561 (1985)

[8] F.F.T.de Araujo, H.M.Rosenberg, J.Phys.D:Appl.Phys., 9, 1025 (1976)

[9] S.Littlewood, B.F.N.Briggs, J.Phys.D: Appl.Phys., 11, 1457 (1978)

[10] R.N.Norman, Conductive Rubbers and Plastics, Elsevier Publ.Co., Amsterdam (1970)

[11] M.Q.Zhang, H.M.Zeng, N.B.Jian, Proceedings of 5th Annual Meeting of the Polymer Processing Society International, Japan (1989)

[12] E.H.Wichman, Quantum Physics, Berkeley Physics Course, Vol.4. McGraw Hill (1971)

[13] 天津大学无线电材料与元件教研室，《电阻器》，技术标准出版社 (1981)

[14] A.G.Chynoweth, Prog.in Semi-Conductors, 4, 95 (1960)

STUDY ON THE SWITCHING EFFECT OF CONDUCTIVE HDPE COMPOSITE UNDER ALTERNATING ELECTRIC FIELD

Zhang Mingqiu Zeng Hanmin

Materials Science Institute, Zhongshan University

ABSTRACT

The paper presents an investigation on the switching effect exhibited by the condutive composite made from carbon black and graphite filled high density polyethylene under alternating electric field. Its specific non-ohmic voltage-current characteristic has been discussed and a possible mechanism of such behaviour is suggested.

Key words: electroconductive polymer composite, tunneling effect, switching effect

复合材料文摘：（续Vol.7, No.3）

Composites

Vol.20, No.1 (1989), p.33, p.38, p.43, p.57, p.65, p77

增强FRTP的横向流动模拟

对连续增强铺层材料流动状态下的树脂流动问题，通过实验和理论的方法进行了研究。本方法的特点是，把表现粘弹性行为的树脂的特性加以模型化，当作非压缩性的具有各向异性的流体，并用η_L和η_T代表轴向和与其垂直方向的粘弹性率。由实验结果得知，树脂流动在纤维方向上很少，故作为简单近似，假定η_L值非常大，将实验与理论加以比较，探讨其适用性。

连续纤维FRTP的横向流动过程

在FRTP成型时，连续纤维增强复合材料处于树脂流动状态，就有关其变形机构的模型化问题进行了探讨。成型物是平板状单向增强材料，对流过纤维间隙的横向流动与施加压力的关系进行实验，就树脂流动问题进行模型化．并进行了计算分析。在该类实验中，因施加压力而引起的板宽方向的增大会因平板厚度不同而各异，故以铺层板的层数为参数，探讨了成型压力与板宽方向增大问题。

（下转第20页）